

9-5

LOW HARDNESS SILICON NITRIDE SINTERED COMPACT AND PART FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR USING THE SAME

Patent number: JP10279359
Publication date: 1998-10-20
Inventor: SATO MASAHIRO
Applicant: KYOCERA CORP
Classification:
- international: C04B35/584
- european:
Application number: JP19970078665 19970331
Priority number(s):

Abstract of JP10279359

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon nitride sintered compact having low hardness of a degree, at which silicon is not damaged, to use for parts of various semiconductors such as a susceptor, a chuck, a ring or a dummy wafer, the producing method and the parts for producing the semiconductor.

SOLUTION: The silicon nitride sintered compact is composed of a silicon nitride crystal phase, a rare earth element, silicon aluminum, oxygen and nitrogen, contains 50-75 wt.% silicon nitride, 25-50 wt.% in total of the quantity of the rare earth element expressed in terms of oxide, the quantity of aluminum expressed in terms of oxide and the quantity of oxygen as an impurity expressed in terms of SiO₂ and has 8-12 GPa Vickers hardness and <=5% porosity. The silicon nitride sintered compact is used as the part for producing the semiconductor.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279359

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/584

C 0 4 B 35/58

1 0 2 D

1 0 2 Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-78665

(22) 出願日 平成9年(1997)3月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 佐藤 政宏

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 低硬度窒化珪素質焼結体及びこれを用いた半導体製造用部品

(57) 【要約】

【課題】サセブタ、チャック、リング、ダミーウエハ等の各種半導体用部品等に用いるために、シリコンを傷つけない程度の低硬度を有する窒化珪素質焼結体とその製造方法、並びに半導体製造用部品を提供する。

【解決手段】窒化珪素結晶相と、希土類元素、珪素、アルミニウム、酸素および窒素を含む非晶質粒界相からなる窒化珪素質焼結体であって、窒化珪素を50～75重量%、希土類元素の酸化物換算量、アルミニウムの酸化物換算量および不純物的酸素のSiO₂換算量の合計量で25～50重量%の割合で含むとともに、ビッカース硬度が8～12GPa、気孔率5%以下であることを特徴とするものであり、これを半導体製造用部品として使用する。

【0013】本発明によれば、上記のような特性を得る上で、焼結体組成として、窒化珪素を50～75重量%、好ましくは60～70モル%含み、さらに、希土類元素の酸化物換算量、アルミニウムの酸化物換算量および不純物的酸素のSiO₂換算量の合計量で25～50重量%、特に30～40重量%の割合で含むことが重要である。

【0014】ここで、各成分組成を上記の範囲に限定したのは、窒化珪素量が50重量%より少ない、言い換えれば、前記助剤量の合計量が50重量%よりも多いと、硬度が8GPaよりも低く強度も劣化する。逆に、窒化珪素量が75重量%よりも多い、言い換えれば、前記助剤量の合計量が25重量%よりも少ないと、硬度が12GPaを越えてしまう。望ましい組成範囲としては、希土類元素を酸化物換算量で10～20重量%、アルミニウムを酸化物換算量で5～10重量%、および不純物的酸素のSiO₂換算量で10～20重量%の割合で含むのがよい。なお、不純物的酸素量は、焼結体中の全酸素量から、希土類元素酸化物および酸化アルミニウムに起因する酸素量を差し引いた残りの酸素量として算出される。なお、助剤を構成する成分、言い換えれば、粒界相形成成分を希土類元素、アルミニウム、珪素および酸素によって構成したのは、これら以外の成分が混入すると、耐プラズマ特性が劣化するためである。さらに、半導体製造用としての特性上、不純物の含有量は極力少ないことが望まれ、望ましくは、珪素、窒素、酸素、炭素、希土類元素、アルミニウム以外の元素の含有量が100ppm以下、特に50ppm以下であるのがよい。

【0015】なお、焼結体中に含まれる希土類元素としては、Y、Er、Yb、Lu、Sm等が挙げられるが、特にコストの点でY、O₂が望ましい。

【0016】このような低硬度の窒化珪素質焼結体を作製するには、窒化珪素50～75重量%に対して、希土類元素酸化物、酸化アルミニウムおよび酸化珪素を合計量で25～50重量%の割合で配合する。この時、酸化珪素分は、窒化珪素粉末中の不可避的不純物酸素をSiO₂換算したものも含まれる。より望ましくは、希土類元素酸化物を10～20重量%、酸化アルミニウムを5～10重量%、酸化珪素を10～20重量%の割合で配合することが望ましい。

【0017】用いる原料粉末としては、α型およびβ型またはβ型の平均粒径が0.4～1.2μm、不純物酸素量が0.5～2重量%の窒化珪素粉末と、平均粒径が2μm以下の希土類元素酸化物粉末、酸化アルミニウム粉

末および酸化珪素粉末を用いるのがよい。

【0018】これらを上記の比率で配合した後、ボールミル等によって混合し、所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、射出成形、押出し成形等により任意の形状に成形後、焼成する。

【0019】焼成は、窒素雰囲気中、1500～1700℃、特に1600～1650℃の温度で行う。なお、焼成温度を上記の範囲に限定したのは、1500℃よりも低いと緻密な焼結体が得られず、1700℃よりも高いと助剤成分が分解して気孔が多量に発生し強度が低下するためである。

【0020】焼成方法としては、公知の焼成方法、例えば、ホットプレス方法、常圧焼成、窒素圧力2気圧以上の窒素ガス圧力焼成、さらには、これらの焼成後のガス圧1000気圧以上で熱間静水圧焼成すれば、さらに緻密な焼結体を得ることができる。

【0021】

【実施例】窒化珪素粉末(α率92%、平均粒径0.8μm、不純物酸素量1.0重量%、酸素を除く純度99.99%以上)と、平均粒径が0.5～1.5μm、純度99.9%以上の各種の希土類元素酸化物粉末と各種の酸化アルミニウム粉末および酸化珪素粉末を用いて、成形体組成が表1に示す組成になるように調合後、1t/cm²で金型成形した。なお、Fe、Cr、Ni等の金属元素量は50ppm以下に制御した。

【0022】この成形体を炭化珪素質の匣鉢に入れて、表1の条件で焼成した。得られた焼結体をJIS-R1601にて指定されている形状まで研磨し、JIS-R1610に基づき荷重200gによりビッカース硬度を測定した。また、同時に破壊靱性(K_{1c}、IF法)、さらにはアルキメデス法により気孔率を、さらにはJIS-R1601に基づき、室温における4点曲げ抗折強度を測定した。

【0023】また、シリコン基板に対して、その焼結体を接触させて傷の有無を検査した。

【0024】また、焼結体をCF₄+O₂のプラズマ中に3時間保持し、試験後の焼結体表面の変化を観察した。

【0025】なお、表中、試料No.5は、窒化珪素粉末に代えて、同量に窒化珪素分の純度99.99%以上の珪素粉末を配合して同様に成形体を作製し、表1の条件で窒化させて焼結体を得た。

【0026】

【表1】

【0013】本発明によれば、上記のような特性を得る上で、焼結体組成として、窒化珪素を50～75重量%、好ましくは60～70モル%含み、さらに、希土類元素の酸化物換算量、アルミニウムの酸化物換算量および不純物的酸素のSiO₂換算量の合計量で25～50重量%、特に30～40重量%の割合で含むことが重要である。

【0014】ここで、各成分組成を上記の範囲に限定したのは、窒化珪素量が50重量%より少ない、言い換えれば、前記助剤量の合計量が50重量%よりも多いと、硬度が8GPaよりも低く強度も劣化する。逆に、窒化珪素量が75重量%よりも多い、言い換えれば、前記助剤量の合計量が25重量%よりも少ないと、硬度が12GPaを越えてしまう。望ましい組成範囲としては、希土類元素を酸化物換算量で10～20重量%、アルミニウムを酸化物換算量で5～10重量%、および不純物的酸素のSiO₂換算量で10～20重量%の割合で含むのがよい。なお、不純物的酸素量は、焼結体中の全酸素量から、希土類元素酸化物および酸化アルミニウムに起因する酸素量を差し引いた残りの酸素量として算出される。なお、助剤を構成する成分、言い換えれば、粒界相形成成分を希土類元素、アルミニウム、珪素および酸素によって構成したのは、これら以外の成分が混入すると、耐プラズマ特性が劣化するためである。さらに、半導体製造用としての特性上、不純物の含有量は極力少ないことが望まれ、望ましくは、珪素、窒素、酸素、炭素、希土類元素、アルミニウム以外の元素の含有量が100ppm以下、特に50ppm以下であるのがよい。

【0015】なお、焼結体中に含まれる希土類元素としては、Y、Er、Yb、Lu、Sm等が挙げられるが、特にコストの点でY、O₂が望ましい。

【0016】このような低硬度の窒化珪素質焼結体を作製するには、窒化珪素50～75重量%に対して、希土類元素酸化物、酸化アルミニウムおよび酸化珪素を合計量で25～50重量%の割合で配合する。この時、酸化珪素分は、窒化珪素粉末中の不可避的不純物酸素をSiO₂換算したものも含まれる。より望ましくは、希土類元素酸化物を10～20重量%、酸化アルミニウムを5～10重量%、酸化珪素を10～20重量%の割合で配合することが望ましい。

【0017】用いる原料粉末としては、α型および/またはβ型の平均粒径が0.4～1.2μm、不純物酸素量が0.5～2重量%の窒化珪素粉末と、平均粒径が2μm以下の希土類元素酸化物粉末、酸化アルミニウム粉

末および酸化珪素粉末を用いるのがよい。

【0018】これらを上記の比率で配合した後、ボールミル等によって混合し、所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、射出成形、押出し成形等により任意の形状に成形後、焼成する。

【0019】焼成は、窒素雰囲気中、1500～1700℃、特に1600～1650℃の温度で行う。なお、焼成温度を上記の範囲に限定したのは、1500℃よりも低いと緻密な焼結体が得られず、1700℃よりも高いと助剤成分が分解して気孔が多量に発生し強度が低下するためである。

【0020】焼成方法としては、公知の焼成方法、例えば、ホットプレス方法、常圧焼成、窒素圧力2気圧以上の窒素ガス圧力焼成、さらには、これらの焼成後のガス圧1000気圧以上で熱間静水圧焼成すれば、さらに緻密な焼結体を得ることができる。

【0021】

【実施例】窒化珪素粉末(α率92%、平均粒径0.8μm、不純物酸素量1.0重量%、酸素を除く純度99.99%以上)と、平均粒径が0.5～1.5μm、純度99.9%以上の各種の希土類元素酸化物粉末と各種の酸化アルミニウム粉末および酸化珪素粉末を用いて、成形体組成が表1に示す組成になるように調合後、1t/cm²で金型成形した。なお、Fe、Cr、Ni等の金属元素量は50ppm以下に制御した。

【0022】この成形体を炭化珪素質の匣鉢に入れて、表1の条件で焼成した。得られた焼結体をJIS-R1601にて指定されている形状まで研磨し、JIS-R1610に基づき荷重200gによりビッカース硬度を測定した。また、同時に破壊靱性(K_{1c}、IF法)、さらにはアルキメデス法により気孔率を、さらにはJIS-R1601に基づき、室温における4点曲げ抗折強度を測定した。

【0023】また、シリコン基板に対して、その焼結体を接触させて傷の有無を検査した。

【0024】また、焼結体をCF₄+O₂のプラズマ中に3時間保持し、試験後の焼結体表面の変化を観察した。

【0025】なお、表中、試料No.5は、窒化珪素粉末に代えて、同量に窒化珪素分の純度99.99%以上の珪素粉末を配合して同様に成形体を作製し、表1の条件で窒化させて焼結体を得た。

【0026】

【表1】

試料 No.	組成 (重量%)				焼成条件			H v (GPa)	気孔率 (%)	K _{1c} (MPa ^{1/2})	強度 (MPa)	耐 力 性	Si 傷の有無	
	Si ₃ N ₄	RE ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	温度 (°C)	時間 (hr)	N ₂ 圧 (atm)							
* 1	45	Y ₂ O ₃	20	15	20	1600	3	1	7.5	0.5	3.5	250	良好	無し
2	50	Y ₂ O ₃	20	10	20	1600	3	1	8.5	1.0	3.6	520	良好	無し
3	60	Y ₂ O ₃	15	10	15	1600	3	1	9.0	1.1	3.7	550	良好	無し
* 4	60	Y ₂ O ₃	15	10	15	1400	3	1	8.5	8.5	4.3	280	腐食	無し
* 5 (60)**		Y ₂ O ₃	15	10	15	1400	3	1	8.2	12.0	4.2	220	腐食	無し
6	65	Y ₂ O ₃	20	5	10	1600	3	1	10.0	0.5	4.2	610	良好	無し
7	65	Yb ₂ O ₃	20	5	10	1600	3	1	10.7	0.4	4.6	620	良好	無し
8	65	Er ₂ O ₃	20	5	10	1600	3	1	10.5	0.9	4.3	570	良好	無し
9	65	Lu ₂ O ₃	20	5	10	1600	3	1	10.8	1.3	4.6	580	良好	無し
10	65	Sm ₂ O ₃	20	5	10	1600	3	1	9.5	2.1	3.9	550	良好	無し
11	65	Y ₂ O ₃ Yb ₂ O ₃	10 10	5	10	1600	3	1	10.5	1.0	4.2	630	良好	無し
12	65	Y ₂ O ₃	15	10	10	1600	3	1	9.3	1.8	3.8	590	良好	無し
13	70	Y ₂ O ₃	10	10	10	1600	3	1	11.5	0.5	4.3	590	良好	無し
14	75	Y ₂ O ₃	10	5	10	1600	3	1	11.8	0.8	4.7	630	良好	無し
* 15	80	Y ₂ O ₃	10	5	5	1800	3	1	14.5	0.3	5.5	620	良好	有り

* : 本発明の範囲外の試料を示す。

** : 原料としてSi粉末を用い、窒化処理により生成されたSi₃N₄量を示す。

【0027】表1によれば、窒化珪素の含有量が50重量%よりも少ない試料No.1では、硬度が8GPaよりも低く強度も小さくなり、逆に75重量%よりも多い試料No.15では、硬度が14GPaを越えるものであり、シリコンとの接触により傷の発生が顕著であった。また、焼成温度を下げて焼成して硬度を8.5GPaまで低減した試料No.4は、気孔率が5%を越えるものであり、その結果、強度が低く、しかもブラズマ中で腐食が観察された。

【0028】また、反応焼結法により作製した試料No.5の焼結体は、硬度は適当であるが、気孔率が5%を越えるものであり、強度および耐ブラズマ性の劣化が見られた。

【0029】これらの比較例に対して、本発明に基づき、窒化珪素量および助剤量を制御した本発明の試料

は、いずれもビッカース硬度Hvが8~12GPa、気孔率5%以下、破壊靱性(K_{1c})3~5MPa・m^{1/2}、抗折強度500MPa以上であり、シリコンとの接触においても傷をつけることがなく、耐ブラズマ性も良好であった。

【0030】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の窒化珪素質焼結体は、その硬度が低く、シリコンとの接触においてもシリコンを傷つけることがなく、しかも緻密質であることから耐ブラズマ性に優れることから、半導体製造用部品として、例えば、サセプタ、静電チャック、リング、等に使用した場合において、シリコンウエハと接触して支持する場合においても安定に高い寸法精度を維持でき、またダミーウエハとして用いることにより、精度の高い製造条件の設定が可能となる。